

**Publication number:** JP11140427 A2

**Publication country:** JAPAN

**Publication type:** APPLICATION

**Publication date:** 19990525

**Application number:** JP19970312267

**Application date:** 19971113

**Priority:** JP19970312267 19971113 ;

**Assignee<sup>std</sup>:** KOBE STEEL LTD ;

**Inventor<sup>std</sup>:** HARA NOBUHIRO ; SUZUKI TETSUO ;

**International class<sup>1-7</sup>:** C09K3/14 ; B24B37/00 ; H01L21/304 ;

**International class<sup>8</sup>:** B24B37/00 20060101 I C ; B24B37/00 20060101 I A ; C09K3/14 20060101 I C ; C09K3/14 20060101 I A ; H01L21/02 20060101 I C ; H01L21/30 20060101 I A ;

**Title:** POLISHING LIQUID AND POLISHING

**Abstract:** PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polishing liquid having excellent swell and haze-improving effects, capable of maintaining a polishing rate at a practical level, and useful for polishing the surfaces of silicon wafers for semiconductors and the like by adding a specific linear hydrocarbon polymer to a polishing liquid containing an alkali component and colloidal silica. SOLUTION: This polishing liquid is obtained by adding (B) a linear hydrocarbon polymer having a long carbon structure and hydroxy lower alkoxy groups as side chains to (A) a polishing liquid containing (i) an alkali component, preferably a water-soluble silicate component (for example, potassium silicate) or the like, and (ii) colloidal silica, wherein the components (i) and (ii) are contained in amounts of about 0.05-5 weight percent and about 0.005-5 weight percent converted into SiO<sub>2</sub>, respectively, and the component B is contained in an amount of 0.003-0.1 weight percent. The component B is preferably ethylene oxide-added polyvinyl alcohol or the copolymer of sodium (meth)acrylate with hydroxyethyl (meth)acrylate.

**Cited by:** WO07149113 A2 ;

---

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140427

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl <sup>3</sup> C 0 9 K 3/14	識別記号 5 5 0	F I C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 5 5 0 Z
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
H 0 1 L 21/304	3 2 1	H 0 1 L 21/304	C 3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-312267

(22)出願日 平成9年(1997)11月13日

(71)出願人 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 鈴木 哲雄  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 原 宣宏  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小谷 悅司 (外2名)

(54)【発明の名称】 研磨液および研磨方法

(57)【要約】

【課題】 うねり及び／又はヘイズ改善作用に優れた研磨液を提供する。

【解決手段】 アルカリ成分およびコロイダルシリカを含む研磨液中に、炭素長鎖構造を有し、側鎖としてヒドロキシ低級アルコキシ基を有する鎖状炭化水素系高分子を、好ましくは0.003～0.1重量%含有する研磨液である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ成分およびコロイダルシリカを含む研磨液中に、炭素長鎖構造を有し、側鎖としてヒドロキシン低級アルコキシン基を有する鎖状炭化水素系高分子を含有するものであることを特徴とする研磨液。

【請求項2】 シリコンの研磨に用いられるものである請求項1に記載の研磨液。

【請求項3】 前記研磨液中に鎖状炭化水素系高分子を0.003～0.1重量%含有する請求項1または2に記載の研磨液。

【請求項4】 前記鎖状炭化水素系高分子がビニルアルコール系重合体または(メタ)アクリル酸系重合体である請求項1～3のいずれかに記載の研磨液。

【請求項5】 前記鎖状炭化水素系高分子がエチレンオキサイド付加ポリビニルアルコールまたは(メタ)アクリル酸ナトリウムと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステルの共重合体である請求項4に記載の研磨液。

【請求項6】 前記アルカリ成分が水溶性ケイ酸成分である請求項1～5のいずれかに記載の研磨液。

【請求項7】 うねり改善作用及び/又はヘイズ改善作用を有する請求項1～6のいずれかに記載の研磨液。

【請求項8】 半導体用シリコンウェハーの表面、或はシリコンウェハー上に形成されるシリコンからなる膜の表面を研磨用パッドを用いて研磨するに当たり、J I S

K-6301準拠試験による硬度が50～100の研磨用パッドを用い、請求項1～7のいずれかに記載の研磨液を用いて2次研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項9】 半導体用シリコンウェハーの表面、或はシリコンウェハー上に形成されるシリコンからなる膜の表面を研磨するに当たり、

請求項1～7のいずれかに記載の研磨液を用いて2次研磨および仕上げ研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項10】 半導体用シリコンウェハーの表面、或はシリコンウェハー上に形成されるシリコンからなる膜の表面を研磨用パッドを用いて1次研磨するに当たり、J I S K-6301準拠試験による硬度が50～100のパッドを用いると共に、1次研磨用研磨液を用いて研磨してから請求項1～7のいずれかに記載の研磨液を用いて研磨することを特徴とする研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は研磨液に関し、特に、半導体用シリコンウェハーの表面、或は該シリコンウェハー上に形成されるシリコン(以下、「シリコンウェハー」で代表することがある)からなる膜の表面を研磨するのに有用な研磨液、および該研磨液を用いた研磨方法に関するものである。以下の記載では、本発明研磨液の代表的な適用例であるシリコン用研磨液を中心に説明する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体用シリコンウェハーは、一般にダイヤモンドソーやワイヤーソー等を用いてインゴットから切出された後、ラッピング、エッチング、研磨、洗浄、検査の各工程を経て、製品として出荷される。このうち研磨工程は、通常二段階若しくは三段階からなる。具体的には、ラッピング面の除去を目的とした粗研磨

(1次研磨)と、ヘイズ(曇り)と呼ばれる表面からの光の散乱防止を目的とした仕上げ研磨の二段階;若しくは上記粗研磨と仕上げ研磨の間に中間研磨(2次研磨)が導入された三段階からなる。各研磨段階によって役割も異なり、それに応じて適切な研磨液やパッド等が選択されている。

【0003】 例え粗研磨は、前述した様にラッピング面の効率的な除去を目的とするものであるから、研磨速度を重視した研磨処理がなされている。具体的には、粗研磨では、アルカリ性コロイダルシリカを主成分とする研磨液、及びパッドとして比較的硬度の高い人工皮革が用いられている。いずれも除去速度を大きくして生産性の向上を図るという観点から適切に調整されており、それにより、TTV(total thickness variation)の高水準化を目指している。更に、研磨圧力も300g f/cm<sup>2</sup>以上と高く設定する等して一層の生産性向上を図っている。

【0004】 一方、仕上げ研磨では、前述のヘイズと密接な関係にある微少粗さ(micro-roughness)の改善を目的としている。この微少粗さは、凹凸の周期が数十nm程度と非常に短く、AFM(原子間力顕微鏡)によって測定することができる。上記微少粗さは、表面に形成される酸化膜とシリコン層の境界面の粗さを支配するが、なかでも境界面の粗さは、酸化膜耐圧などの電気的特性に大きな影響を及ぼすことから、均質な境界面を得るために、微少粗さの改善が要求されている。

【0005】 従って、仕上げ研磨では、ヘイズフリーの達成に有効なパッドや研磨液が選択されている。具体的には、パッドとしては柔らかい人工皮革を用い、研磨液にしても、研磨速度より仕上げ面平滑度の改善を重視した組成のものが用いられている。

【0006】 このうち研磨液に関しては、古くより種々の研磨液が提案されている。例えば特公昭53-9910には、アルカリ性コロイダルシリカからなる研磨液に、C原子を3～5個有する1価アルコールおよびポリビニルアルコール(PVA)を両方添加した仕上げ用研磨液が開示されている。最近でも、アルカリ性コロイダルシリカにHLBが1.3以上2.0未満の非イオン系界面活性剤を添加した仕上げ用研磨剤(特開平4-291722)、アルカリ性コロイダルシリカにスルホン酸塩型、硫酸エステル塩型、カルボン酸塩型またはリン酸エ斯特ル塩型の陰イオン界面活性剤を添加した仕上げ用研磨剤(特開平4-291723)などが開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述の様にシリコンウェハーの研磨工程は、主として、ラップ面の効率的除去を目的とした粗研磨（1次研磨）と、微少粗さ（ヘイズ）の改善を目的とした仕上げ研磨の工程からなる。ところが、粗研磨した後の研磨面には、数十nmの微少粗さだけでなく、数十～数百μmの空間スケールの凹凸（うねりと呼ばれる）も存在しており、従来の仕上げ研磨では、この様な長周期の凹凸を十分に除去することができない。従って、10μm程度の領域をAFMで測定した場合の粗度はRa=0.5nm以下の高水準を実現してきたとしても、1mm程度の領域を非接触光学式粗さ計（例えば「WYKO TOPO 3D」）等で測定すると、Raが1nmを大きく超える場合があり、これでは、回路パターンを精密且つ精緻に線描することが困難になる。高度に集積させた半導体素子を製造する際には、より精密で精緻な回路パターンの線描が求められる為、できる限り凹凸の小さいウェハー研磨面を実現する必要があるからである。更に長周期の凹凸は、微視的にはシリコン結晶の段差（ステップ）が多数存在することを意味するが、この様な結晶段差の存在も、半導体素子の電気的特性を悪化させる原因の一つとなっている。

【0008】この様な長周期の凹凸（うねり）を改善する為、粗研磨後に中間研磨（2次研磨）を導入する試みがなされている。即ち、中間研磨によってうねりを改善しようとするものであるが、中間研磨では多くの場合、パッドの硬度や研磨圧力を適正化する点に精力が注がれており、該中間研磨に使用する研磨液は、粗研磨用研磨液や仕上げ用研磨液を流用しているに過ぎない。しかし、本発明者らの検討結果によれば、この様な方法では、たとえ中間研磨を導入したとしてもうねりを効果的に低減することができず、スクラッチが発生したり研磨速度が著しく低下する等し、実用的でないことが分かった。例えば粗研磨用研磨液を中間研磨に使用した場合は、パッドの硬度や種類、研磨圧力を適正化しても、長周期の凹凸を十分除去することが困難である。一方、仕上げ研磨用研磨液を中間研磨に使用した場合は研磨速度が遅くなり、研磨に長時間要する。また、仕上げ用研磨液の場合は、前述した様に柔らかいパッドとの組合せ使用において最良の効果を奏する様組成が調整されている為、硬いパッドを使用したときにはスクラッチが発生し易いという問題もある。

【0009】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、ヘイズ及び／又はうねり（長周期の凹凸）を改善するのに有効な研磨液、および該研磨液を用いた研磨方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本発明の研磨液は、アルカリ成分およびコロイダルシリカを含む研磨液中に、炭素長鎖構造を有し、側鎖としてヒ

ドロキシ低級アルコキシ基を有する鎖状炭化水素系高分子を含有するものであるところに要旨を有するものである。

【0011】上記研磨液は、特にシリコン用研磨液として有用であり、研磨液中に上記鎖状炭化水素系高分子を0.003～0.1重量%含有することにより、ヘイズ改善作用及び／又はうねり改善作用を一層高めることができる。

【0012】本発明に用いられる上記前記鎖状炭化水素系高分子としては、ビニルアルコール系重合体または（メタ）アクリル酸系重合体が好ましく、なかでもエチレンオキサイド付加ポリビニルアルコールまたは（メタ）アクリル酸ナトリウムと（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルエスチルの共重合体の使用が推奨される。

【0013】また、上記アルカリ成分としては、水溶性ケイ酸成分（例えばケイ酸カリウムやケイ酸ナトリウムなど）の使用が好ましい。

【0014】上述した本発明の研磨液を用い、半導体用シリコンウェハーの表面、或はシリコンウェハー上に形成されるシリコンからなる膜の表面を研磨用パッドを用いて研磨する方法としては、以下の三態様が挙げられる。

【0015】まず第一に、2次研磨するに当たり、JIS K-6301準拠試験による硬度が50～100の研磨用パッド、および本発明の研磨液を組合せて用いる方法である。この様な方法を採用することにより、うねりの改善された研磨面を得ることができる。

【0016】第二に、2次研磨および仕上げ研磨するに当たり、本発明の研磨液を用いる方法であり、同じ研磨液を使用して、うねり改善作用のみならずヘイズ改善作用も得ようというものである。その際には、2次研磨、仕上げ研磨に適した研磨用パッドを選択して使用することが必要である。

【0017】第三に、1次研磨を2段階（前半および後半）に分けて行うに当たり、本発明の研磨液を後半過程で使用する方法である。1次研磨中は、同じ硬度のパッド（JIS K-6301準拠試験による硬度が50～100のパッド）を用い、その前半過程では、1次研磨用研磨液を用いて研磨した後、後半過程では、研磨液の種類を本発明研磨液に切替えて使用するものであり、これにより、2次研磨を省略しても、うねりの改善された研磨面が得られる。

【0018】尚、以下の記載では、粗研磨は1次研磨と、中間研磨は2次研磨と表現することにする。

## 【0019】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上述した作用を有する新規な研磨液を提供するに当たり、特にうねりと呼ばれる長周期の凹凸を改善し得る中間研磨法につき、適切な研磨液の組成、および該研磨液と組合せ使用するパッドの硬度などを中心に鋭意検討した。

【0020】その結果、まず、中間研磨に使用するバッドは、1次研磨と同程度に硬度の高いものを用いる必要があることが分かった。仕上げ研磨で使用する様な柔らかいバッドは、短い周期の凹凸（上記微少粗さ）を除去するのには効果的であるが、うねりの如く長周期の凹凸を低減するのには適していないものと考えられる。

【0021】一方、前述した様にシリコンウェハーを研磨するには、アルカリ性コロイダルシリカを主成分とする研磨液が通用されている。そこで本発明者らは、1次研磨に通常用いられている硬度の高いバッド（ロデール・ニッタ製の「SUBA400」）を使用し、アルカリ性コロイダルシリカを主成分とする研磨液で研磨するに当たり、研磨液の組成（具体的には、コロイダルシリカの粒子径、アルカリ成分、および第三成分の添加剤）を種々変化させた場合における、研磨速度や研磨面の形状に与える影響について種々検討した。その結果、研磨面の長周期の凹凸を支配する最大の要因は添加剤であることを突き止めた。そこで、うねりを最も改善し得る添加剤について更に検討を重ねた結果、研磨液中に、特定の側鎖を含む鎖状炭化水素系高分子からなる水溶性高分子化合物を添加すれば、長周期の凹凸が飛躍的に改善し、更には優れたヘイズ改善作用も発揮し得ることを見出し、本発明を完成したのである。

【0022】まず、本発明を最も特徴付ける水溶性高分子化合物について説明する。本発明では、炭素長鎖構造を有し、側鎖としてヒドロキシ低級アルコキシ基を有する炭素長鎖構造を有する鎖状炭化水素系高分子を研磨液中に添加するところに最大の特徴を有する。

【0023】ここで、上記「ヒドロキシ低級アルコキシ基」における「低級アルコキシ」とは、炭素数が1～6個の直鎖状または分歧状のアルキルオキシ基を意味する。具体的にはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ベンチル、ヘキシル等が挙げられ、なかでも炭素数が1～4個のもの（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ベンチル、ヘキシル等）が好ましい。より好ましくは炭素数が1～2個のメトキシ、エトキシであり、更に好ましくはエトキシである。従って、本発明に用いられる「ヒドロキシ低級アルコキシ基」としては、ヒドロキシメトキシ、ヒドロキシエトキシ、ヒドロキシプロポキシ、ヒドロキシイソプロポキシ、ヒドロキシブトキシ、ヒドロキシsec-ブトキシ、ヒドロキシtert-ブトキシ、ヒドロキシベンチル、ヒドロキシヘキシル等が挙げられ、なかでもヒドロキシエトキシの使用が推奨される。

【0024】この様な基からなる側鎖を含む鎖状炭化水素系高分子としては、ビニルアルコール系重合体〔ビニルアルコールの単独重合体（ポリビニルアルコール）の他、該ビニルアルコールと他のモノマーとの共重合体、

該ビニルアルコール中のヒドロキシ基の一部が変性（ケン化など）した上記単独重合体若しくは共重合体（例えばエチレンオキサイド付加ポリビニルアルコール等）も包含される〕；（メタ）アクリル酸系重合体〔（メタ）アクリル酸の単独重合体〔ポリ（メタ）アクリル酸〕の他、該（メタ）アクリル酸と他のモノマーとの共重合体、該（メタ）アクリル酸中のカルボキシル基の一部が変性した上記単独重合体若しくは共重合体〔例えばポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸ナトリウムと（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルエステルの共重合体等〕も包含される〕等が挙げられる。なかでも、エチレンオキサイド付加ポリビニルアルコール、（メタ）アクリル酸ナトリウムと（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルエステルの共重合体の使用が推奨される。

【0025】この様な水溶性高分子化合物を研磨液中に添加することにより、研磨速度および研磨面の粗度が著しく向上する理由は以下の様に考えられる。

【0026】一般に、シリコンウェハーのアルカリ性コロイダルシリカによる研磨は「メカノケミカル研磨」と呼ばれており、コロイダルシリカによる機械的研磨作用とアルカリ成分による化学的研磨作用が複合されたものである。機械的作用が支配的である研磨の場合には、研磨速度が遅くなる等の多少の不具合を伴うとしても、研磨圧力を低く設定したり、砥粒の粒子径を小さくする等して研磨面の粗度を改善することができる。これに対してメカノケミカル研磨の場合には、機械的研磨作用と化学的研磨作用の複合作用により研磨が進行するため、アルカリ成分による化学的作用を適切に制御することが、除去速度および面形状を最適化するために重要である。

【0027】アルカリ性コロイダルシリカを用いてシリコンウェハーを研磨した場合、研磨面が非常に疎水的になることは良く知られている。これは、ウェハー最表面に存在するシリコンの末端が水素原子で終結している（即ち、ウェハー最表面には水素原子が存在している）ためと言われている（G. J. Pietsch, G. S. Higashi, and Y. J. Chabal, Appl. Phys. Lett., Vol. 64, p. 3115-3117(1994)）。この様に疎水性の研磨面を、上述した水溶性高分子化合物含有研磨液で研磨した場合

40 は、該化合物中に含まれる親水性部分（基）がシリコンウェハーの表面に存在する水素原子と水素結合し、研磨面が親水性に変化する。その結果、研磨液中のアルカリ成分による化学的作用が緩和され、面のうねりが改善されるものと思料される。上述した親水性官能基のなかでも、とりわけヒドロキシ低級アルコキシ基は、シリコンウェハー表面との作用が適切なものになるため、研磨面のうねり改善効果が顕著になるとと考えられる。

【0028】本発明は、水溶性高分子化合物のなかでも特に側鎖部分に着目し、うねりやヘイズの改善を有効に発揮し得るものにつき鋭意検討すると共に、該側鎖が結

合する主鎖との組合せにおいて、上記改善作用を最も発揮し得る水溶性高分子化合物を特定したところに技術的意義を有するものである。この様に「側鎖と主鎖」を特定した水溶性高分子化合物を用いれば、うねりの改善のみならずヘイズも改善し得ることは本発明者らによって初めて見出された知見である。後記する実施例からも明らかな通り、ヒドロキシエチルセルロースやカルボキシメチルセルロース等の変性セルロース類も或る程度のうねり改善作用を発揮する。このうちヒドロキシエチルセルロースは、ヒドロキシエトキシ基を有している点で本発明で規定する「側鎖部分」は満足しているものの、「主鎖部分」については本発明の要件を満足していない為、結果的には本発明で特定する「水溶性高分子化合物」には包含されないものである。

【0029】尚、上記水溶性高分子化合物による作用を一層向上させるには、研磨液中に上記水溶性高分子を0.003～0.1重量%添加することが好ましい。0.003重量%未満では、上述した作用をうまく発揮させることができない。より好ましくは0.005重量%以上、更により好ましくは0.01重量%以上である。添加する水溶性高分子の含有量が多くなるにつれ、面のうねり改善効果もある程度上昇するが、研磨速度も低下する傾向がみられ、実用的でなくなる。更に、コロイダルシリカ同士による二次凝集が促進され、研磨中にスクラッチが発生するなどの不具合も生じる。この様な観点から上記水溶性高分子の上限を0.1重量%にすることが推奨される。

【0030】次に、本発明の研磨液に用いられるアルカリ性コロイダルシリカについて説明する。

【0031】アルカリ成分としては、シリコンウェハーに繁用されているもの（例えば水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、アンモニア、有機アミン、ヒドラジン等）の他、水溶性ケイ酸成分も用いられる。これらの成分は、単独で、或いは2種類以上組合せで使用できる。具体的には、上記水溶性高分子化合物の種類に応じ、適切なうねり改善作用が得られる様、アルカリ成分の種類も適宜選択し得る。

【0032】より優れたうねり改善作用を得るために、水溶性ケイ酸成分〔例えば、オルトケイ酸、メタケイ酸、メタニケイ酸、メタ三ケイ酸、メタ四ケイ酸、ケイ酸塩類（ケイ酸カリウムやケイ酸ナトリウム等）等〕の使用が推奨される。上記水溶性ケイ酸成分を添加すれば、研磨に必要なコロイダルシリカの濃度を低減することができ、研磨時におけるウェハーへの砥粒の付着も抑制し得る。更に、コロイダルシリカ同士の二次凝集を防止し、スクラッチの発生も抑えることができる。上記水溶性ケイ酸成分は、アルカリ水溶液中に添加・溶解し、ケイ酸成分として含有させた水溶液を用いることもできるし、これらケイ酸塩水溶液をイオン交換してケイ酸成分のみを含有させた水溶液も使用できる。更に、ケイ酸

水和物を熱アルカリ水溶液に溶解させた水溶液も使用できる。これらのケイ酸またはケイ酸塩類などは、単独で用いても良く、或いは2種以上を併用しても良い。その含有量は特に限定されず、上記作用を有効に発揮し得る濃度を適宜選択することができるが、SiO<sub>2</sub>換算で0.05～5重量%程度が実用的である。

【0033】また、本発明に用いられるコロイダルシリカの含有量は、SiO<sub>2</sub>換算で0.005～5重量%にすることが好ましい。0.005重量%未満では、実操作レベルに適した研磨速度を得ることができない。より好ましくは0.05重量%以上である。一方、5重量%を超えると、研磨液の粘度が増加して研磨液の供給が困難になる。より好ましくは3重量%以下である。

【0034】本発明の研磨液は、基本的には上述した組成からなるが、更に界面活性剤、キレート剤等を添加することにより、一層の作用向上を図ったり、様々な特性を付与することができる。例えば、本発明の研磨液はうねり改善作用に加え、ヘイズの発生も抑制することができるが、一層の作用向上を目指して、ヘイズ改善に有用な既知の添加剤を添加することができる。また、キレート剤を添加すれば、研磨面に付着する金属成分を低減し得るので有効である。

【0035】次に、本発明の研磨液を用い、半導体用シリコンウェハーの表面、或はシリコンウェハー上に形成されるシリコンからなる膜の表面を研磨する方法（合計三態様）について説明する。

【0036】まず第一の態様は、2次研磨するに当たり、硬度が50～100の研磨用パッド（JIS K-6301準拠によるC型スプリング式硬さ試験で測定したもの）、および本発明の研磨液を組合せて用いる方法である。この様な方法を採用することにより、うねりの改善された研磨面を得ることができる。

【0037】この様に本発明の研磨液を用いて2次研磨するためには、研磨用パッドの硬度に留意する必要がある。2次研磨は、使用する研磨液の組成と研磨用パッドの硬度をうまく組合せることによって始めて所望の効果が得られるからである。研磨用パッドが柔らかい場合には、たとえ本発明の研磨液を使用したとしても、うねりの改善効果が充分得られない。好ましくは50以上の硬度を有するパッドの使用が推奨される。一方、研磨用パッドの硬度が100を超えると、硬すぎて研磨面にスクラッチが発生し易くなる。好ましい硬度は80以下である。

【0038】第二の態様は、2次研磨および仕上げ研磨に本発明の研磨液を用いる方法であり、同じ研磨液を使用して、うねり改善作用のみならずヘイズ改善作用も得ようというものである。その際には、研磨用パッドの硬度に留意する必要がある。即ち、2次研磨では、第一の態様と同様、所定の硬度を有するパッドを使用する。また、本発明の研磨液を仕上げ研磨に用いるに当たって

は、該研磨により所望のうねり改善効果が得られる様、柔らかい研磨用パッドを用いる必要がある。研磨液の組成に関しては、実質的に2次研磨で用いたものを適用できるが、一層のうねり改善を目指して、従来のうねり改善用添加剤を積極的に添加する等の変更は可能である。

【0039】第三の態様は、1次研磨を2段階（前半および後半）に分けて行うに当たり、本発明の研磨液を後半過程で使用する方法である。詳細には、1次研磨中は、同じ硬度のパッド（第一の態様で使用したのと同じ硬度のパッド）を用い、その前半過程では、1次研磨用研磨液を用いて研磨した後、後半過程では、研磨液の種類を本発明研磨液に切替えて使用するものであり、これにより、2次研磨が不要になる。即ち、研磨工程を少なくしても、うねりの改善された研磨面が得られるのである。尚、1次研磨の前半過程で使用する研磨液は、1次研磨に通常使用される研磨液を用いれば良い。

【0040】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

#### 【0041】

##### 【実施例】

###### 実施例1

本実施例では、2次研磨に使用する研磨液の種類を種々変更させ、うねりの改善に及ぼす研磨液の影響について調査した。

【0042】まず、1次研磨に当たっては、ラッピングおよびエッチングを施したウェハー（Φ150）を、市販の1次研磨用研磨液（ロデール・ニッタ製「Nalco2350」）を水で20倍に希釈したもの）を用い、下記の研磨条件で1次研磨した。

装置 : 枝葉式片面研磨機  
 パッド : ロデール・ニッタ製「SUBA400」  
 (C型スプリング式硬度61)  
 研磨圧力 : 400 g f/cm<sup>2</sup>  
 定盤回転数 : 50 r p m

Quill回転数: 40 r p m

研磨液流量 : 300 cm<sup>3</sup>/min

【0043】このときの研磨速度は0.65 μm/m i n、面粗度はRa = 2.45 nm、R<sub>max</sub> = 21.2 nmであった。なお、研磨面の粗度はTOP3D（ワイコ製）を用い、1 mmの領域を約4 μmの空間分解能で測定した。

【0044】次に、上記1次研磨を施したウェハーを、表1に示す8種類の水溶性高分子含有研磨液を用いて2

次研磨し、そのときの研磨速度および研磨面の粗度を同様に測定した。2次研磨の条件は、研磨液の種類を変えたこと以外は1次研磨と同じである。尚、表1中、No. 1～8の研磨液は、平均粒子径50 nmのコロイダルシリカをSiO<sub>2</sub>換算で2重量%含有すると共に、ジエタノールアミンでpHを10.5に調整したアルカリ性コロイダルシリカの中に、表1に示す種々の水溶性高分子が0.004重量%添加されたものである。また、No. 9, 10は、いずれも市販の仕上げ研磨用研磨液である。尚、比較の為に2次研磨を行わない例（No. 11）も実施した。

【0045】2次研磨後、仕上げ研磨を行い、仕上げ研磨後の面粗度を2次研磨のときと同様に測定した。仕上げ研磨条件は次の通りである。

装置 : 枝葉式片面研磨機  
 パッド : ロデール・ニッタ製「UR100」  
 研磨圧力 : 120 g f/cm<sup>2</sup>  
 定盤回転数 : 50 r p m  
 Quill回転数: 40 r p m  
 研磨液流量 : 300 cm<sup>3</sup>/min  
 研磨時間 : 15 min  
 研磨液 : 市販の仕上げ用研磨液（フジミ・インコーポレーテッド製「Glanzox3900」の10倍希釈液）  
 得られた結果を表1に併記する。

#### 【0046】

##### 【表1】

No.	2次研磨液 添加剤 (注)	2次研磨			仕上げ研磨	
		研磨速度 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>max</sub> (nm)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>max</sub> (nm)
1	PVA-E0	0.31	0.71	5.75	0.54	4.43
2	PAA-HE	0.40	0.75	6.08	0.57	4.63
3	HEC	0.36	1.27	10.1	1.02	8.52
4	PVA	0.50	1.71	14.1	1.26	10.5
5	PAA	0.59	2.26	20.5	1.69	14.0
6	PVP	0.52	2.42	19.8	1.80	14.6
7	CMC	0.59	1.40	12.5	1.07	8.79
8	PEG	0.12	1.82	14.0	1.35	11.1
9	LS-10	0.19	1.77	14.3	1.35	12.0
10	FGL 3900	0.14	-	-	-	-
11	2次研磨無	-	-	-	1.81	15.7

(注)

PVA-E0 : エチレンオキサイド付加ポリビニルアルコール  
 PAA-HE : アクリル酸ソーダ/メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル  
 共重合体  
 HEC : ヒドロキシエチルセルロース  
 PVA : ポリビニルアルコール  
 PAA : ポリアクリル酸  
 PVP : ポリビニルビロリドン  
 CMC : カルボキシメチルセルロース・アンモニウム塩  
 PEG : ポリエチレングリコール  
 LS-10 : 市販仕上げ用研磨液、Rodel製LS-10  
 FGL3900 : 市販仕上げ用研磨液、FUJIMI Glanzox 3900

【0047】表1より以下の様に考察することができ  
 る。まず、No.1及び2は本発明で規定する水溶性高分子化合物含有研磨液であるが、仕上げ研磨後の面粗度に優れ、且つ研磨速度も実用レベルを維持することができ  
 た。具体的には、R<sub>a</sub> : 約0.5、R<sub>max</sub> : 約4.5となり、研磨面のうねりが顕著に改善されることが分かる。更に研磨速度にしても、1次研磨のとき(0.65  $\mu\text{m}/\text{min}$ )と概ね変わらないか、最も小さいものでもせいぜい約1/2遅くなる程度であり、市販の仕上げ用研磨液を使用したときと比較すれば、研磨速度の低下を著しく抑えることができた。

【0048】これに対して、本発明の要件を満足しない水溶性高分子化合物を含むNo.3～8では、仕上げ研磨後の面粗度に劣り、研磨速度も実用レベルを維持することは困難であった。

【0049】また、No.9、10は市販の仕上げ研磨用研磨液を使用した例であるが、このうちNo.10ではスクラッチが大量に発生した為、面粗度の測定および仕上げ研磨は実施しなかった。No.9は、仕上げ研磨後の面粗度がR<sub>a</sub> : 約1.4、R<sub>max</sub> : 1.2で、研磨面のうねりを改善することができなかった。また、研磨速度は1次研磨のとき(0.65  $\mu\text{m}/\text{min}$ )に比べて1/4～1/5と極めて遅くなり(0.14, 0.19  $\mu\text{m}/\text{min}$ )、実操業上、大きな支障を伴っている。更に

No.11は2次研磨を行わなかった例であるが、仕上げ研磨後の面粗度が大きく、うねり改善作用は全く得られなかった。

## 30 【0050】実施例2

本実施例では、1次研磨を2段階(前半および後半)に分け、前半では通常の1次研磨用研磨液を使用し、後半では本発明の研磨液を使用したときの仕上げ研磨面の粗度について調べた。

【0051】まず、ラッピング後、エッティングしたシリコンウェハーを、下記の如く1次研磨および仕上げ研磨し、各工程における面粗度および研磨速度を実施例1と同様にして測定した。

## 【0052】[1次研磨]

40 装置 : 枝葉式片面研磨機  
 バッド : ロデール・ニッタ製「SUBA400」  
 (C型スプリング式硬度61)  
 研磨圧力 : 400 g f / cm<sup>2</sup>  
 定盤回転数 : 50 r.p.m.  
 Quill回転数 : 40 r.p.m.  
 研磨液流量 : 250 cm<sup>3</sup> / min  
 研磨時間 : 前半20 min, 後半10 min  
 研磨液 :  
 (前半) 平均粒子径50 nmのコロイダルシリカをS1  
 O<sub>2</sub> 換算で2重量%含有すると共に、ジエタノールアミ

ンでpHを10.5に調整した研磨液  
(後半)上記研磨液中にエチレンオキサイド付加型ポリ  
ビニルアルコールを0.05重量%添加した研磨液

## 【0053】[仕上げ研磨]

装置：枚葉式片面研磨機  
バッド：ロデール・ニッタ製「UR100」  
研磨圧力：120 gf/cm<sup>2</sup>  
定盤回転数：50 rpm  
Quill回転数：40 rpm  
研磨液流量：80 cm<sup>3</sup>/min  
研磨時間：15 min  
研磨液：市販の仕上げ用研磨液(フジミ・インコ  
ーポレーテッド製「Glanzox3900」の10倍希釈液)

【0054】尚、比較の為に、1次研磨の全工程と同じ  
研磨液で研磨した場合における面粗度についても同様に  
調べた。得られた結果を表2に併記する。

## 【0055】

## 【表2】

	1次研磨			仕上げ研磨	
	研磨速度 (μm/min)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>max</sub> (nm)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>max</sub> (nm)
本発明	0.51	0.73	6.02	0.55	4.56
比較例	0.68	2.38	19.6	1.62	13.4

【0056】表2より、本発明の研磨液を1次研磨の後  
半で使用しても、優れたうねり改善作用が得られた。こ  
の方法は、2次研磨工程を省略してもうねり改善作用が  
得られる点で、生産性の良い方法である。

## 【0057】実施例3

本実施例では、1次研磨で使用する研磨液の種類を下記  
の如く変化させたこと以外は実施例2と同様にして研磨  
し、仕上げ研磨後の面粗度を測定した。

(前半)平均粒子径50 nmのコロイダルシリカをSi  
O<sub>2</sub>、換算で0.01重量%含有すると共に、ケイ酸カリ  
ウムでpHを10.7に調整した研磨液

(後半)上記研磨液中にエチレンオキサイド付加型ポリ  
ビニルアルコールを0.03重量%添加した研磨液

【0058】その結果、1次研磨後の面粗度はR<sub>a</sub> =  
0.68 nm, R<sub>max</sub> = 5.65 nm、また、仕上げ研  
磨後の面粗度はR<sub>a</sub> = 0.52 nm, R<sub>max</sub> = 4.34  
nmとなった。この様に本発明で規定する好ましい範囲  
内であれば、研磨液中のアルカリ性コロイダルシリカの

種類や水溶性高分子化合物の濃度を変えたとしても、優  
れたうねり改善作用が得られることが分かった。

## 【0059】実施例4

本実施例では、本発明研磨液によるヘイズ改善作用につ  
いて調べた。まず、ラッピング後エッティング処理したシ  
リコンウェハーを実施例1と同様にして1次研磨した  
(研磨時間20分)後、下記条件にて2次研磨した。

## 【0060】装置：枚葉式片面研磨機

バッド：ロデール・ニッタ製「SUBA400」  
10 (C型スプリング式硬度61)

研磨圧力：400 gf/cm<sup>2</sup>

定盤回転数：50 rpm

Quill回転数：40 rpm

研磨液流量：300 cm<sup>3</sup>/min

研磨時間：15 min

研磨液：平均粒子径50 nmのコロイダルシリカ  
をSiO<sub>2</sub>、換算で2重量%含有し、ジエタノールアミン  
でpHを10.5に調整したものに、エチレンオキサイ  
ド付加ポリビニルアルコール(前記表1のNo.1に相  
当)を0.05重量%添加したもの

【0061】次に、仕上げ研磨を行った。この仕上げ研  
磨は、上記研磨液を用いたこと以外は実施例2で行った  
のと同様の仕上げ研磨を実施した。

【0062】仕上げ研磨後、通常のSC1(Standard C  
lean1)洗浄を行った後、ウェハーの面粗度をワイコ社  
製「TOP3D」を用い、1 mmの領域を約4 μmの  
空間分解能で測定したところ、R<sub>a</sub> = 0.52 nm, R  
max = 5.08 nmであった。また、ウェハーの研磨  
面に、暗室中で高輝度検査用照明装置(ミクロ技研製  
30 「U1H-2B」)を用いて高輝度光を照射し、乱反射  
を目視観察したが、ヘイズの発生は認められなかった。  
以上の結果より、本発明の研磨液を用いれば、優れたヘ  
イズ改善作用も発揮することが分かった。

## 【0063】

【発明の効果】本発明の研磨液は上記の様に構成されて  
いるので、うねりやヘイズの改善作用に優れており、し  
かも研磨速度も実用レベルを維持できるので、特に2次  
研磨用研磨液として極めて有用である。

【0064】また本発明の研磨法は、研磨用バッドの硬  
度を適切に制御することにより、2次研磨の他、1次研  
磨にも応用適用されるものであり、ヘイズやうねりの改  
善されたシリコンウェハーを生産性良く得ることができ  
る。